

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-196972

(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.Cl. C09D 11/18

(21)Application number : 05-352085

(71)Applicant : PENTEL KK

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : IWATA MASAHIRO

(54) OIL-BASED INK COMPOSITION FOR BALL POINT PEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oil-based ink composition for a ball point pen which gives good write feeling and letters of high concentration, suppress ink leakage and letter blurring as much as possible and shows stability with the lapse of time.

CONSTITUTION: An ink composition for a ball point pen contains organic solvents, coloring matters, resins and fatty acid amide wax and has a viscosity ratio (n_1/n_2) satisfying the expression: $2 \leq (n_1/n_2) \leq 7$ where n_1 is the viscosity measured with a rotational viscometer at the shear rate of 2 to 12cm/min at 25°C and n_2 is the viscosity measured at the shear rate of 20 to 120cm/min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196972

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 9 D 11/18

識別記号 庁内整理番号
P U B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-352085

(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000005511

ぺんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72)発明者 岩田 正弘

埼玉県草加市吉町4-1-8 ペンてる株式会社草加工場内

(54)【発明の名称】 ボールペン用油性インキ組成物

(57)【要約】

【構成】 有機溶剤と着色材と樹脂と脂肪酸アミドワックスであり、25℃における回転式粘度計による粘度が、剪断速度が2~12cm/min.の時を n_1 、剪断速度が20~120cm/min.の時を n_2 とした時、粘度比(n_1/n_2)が、 $2 \leq (n_1/n_2) \leq 7$ で表されるボールペン用油性インキ組成物。

【効果】 筆跡濃度が濃く且つ書き味もよく、インキ漏れや筆跡のカスレを極力抑制し、経時的にも安定な、良好なボールペン用油性インキ組成物を提供できるものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶剤と着色材と樹脂と粘性調節剤とより少なくともなるボールペン用油性インキ組成物において、前記粘性調節剤が脂肪酸アミドワックス、及び／または水添ヒマシ油であり、25℃における回転式粘度計による粘度が、剪断速度が2～12 cm/min.の時の粘度を n_1 、その10倍の剪断速度の時の粘度を n_2 とした時、粘度比(n_1/n_2)が、 $2 \leq (n_1/n_2) \leq 7$ で表されることを特徴としたボールペン用油性インキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶剤と着色材と樹脂と粘性調節剤とより少なくともなるボールペン用油性インキ組成物に関し、更に詳しくは、筆跡が濃く鮮明で且つきわめて書き味の良いボールペンを提供するボールペン用油性インキに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ボールペン用油性インキ組成物は有機溶剤、着色剤、樹脂等より構成され、粘度が、5000～15000 cps の粘稠性インキをインキ用樹脂製パイプまたはカートリッジに充填してインキタンクとし、このインキタンクに筆記部材としてのボールペンチップを取付けて作られるが、ボールペンチップ先端よりのインキ漏れを防ぐためインキの吐出される部分である、ボールとボールペンチップとの隙間を極力小さく設定していることが多い。このため、インキの吐出量が少なく、筆記感触が良くなく、インキ組成物中の着色材は高濃度であるにもかかわらず、充分濃い筆跡が得られないものであった。

【0003】上述のような欠点を解決しようとして、インキ組成物中に高級脂肪酸のアルミニウム塩、ジベンジリデン誘導体のようなゲル化剤やシリカ、アルミナ、ベントナイト、有機ベントナイトといった無機系粘性調節剤を添加する提案もなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような、ゲル化剤や無機系粘性調節剤を添加したインキ組成物でも、筆記時のインキの追従性が不十分で、高筆記速度にて筆記した場合、筆跡にカスレが発生したり、経時的な溶液の安定性が不十分であるといった問題があり、実用には至っていない。

【0005】そこで本発明では、筆記に際してインキ組成物の吐出するボールとボールペンチップとの隙間を比較的大きくして、吐出するインキ組成物量を大量になしたボールペンチップを使用したボールペンに使用しても筆記時には多く吐出され高濃度の筆跡が得られ、非筆記時にはインキ漏れにくいインキ組成物を作り出すことによって、書き味が良く、筆跡が濃く、更に、インキ漏れにくいボールペン用油性インキ組成物を得ることを

目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明ではまず、筆記時のボールの回転に伴って低粘度化し、保存安定性に優れたボールペン用油性インキ組成物に適用可能な粘性調節剤の探索から始め、脂肪酸アミドワックス、水添ヒマシ油等インキ中で網目構造粘性を形成できる化合物にその可能性を見いだした。これらの化合物は、ボールペン用樹脂、着色材等をそのまま網目の中に取り込んで、網目構造粘性を形成するためボールペンインキ組成物の基本特性を損なうことなく、粘度特性を調整できる良さがある。更に、インキ調整にあたり25℃における回転式粘度計における粘度において剪断速度が2～12 cm/分の時の粘度を n_1 、その10倍の剪断速度時の粘度を n_2 とした時、その粘度比(n_1/n_2)が $2 \leq (n_1/n_2) \leq 7$ で表される値とすることにより、書き味が良く且つ筆跡が濃く、また、インキ漏れすることのないボールペン用油性インキ組成物が得られることを見だし、本発明を完成した。

【0007】即ち、本発明は、有機溶剤と着色材と樹脂と粘性調節剤とより少なくともなるボールペン用油性インキ組成物において、前記粘性調節剤が脂肪酸アミドワックス、及び／または水添ヒマシ油であり、25℃における回転式粘度計による粘度が、剪断速度が2～12 cm/min.の時の粘度を n_1 、その10倍の剪断速度の時の粘度を n_2 とした時、粘度比(n_1/n_2)が、 $2 \leq (n_1/n_2) \leq 7$ で表されることを特徴としたボールペン用油性インキ組成物を要旨とする。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、有機溶剤は従来ボールペン用油性インキ組成物に使用されるものなら特に限定なく使用でき、一例を挙げると、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、テトラリン、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノブチルエーテル、チブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル等があり、これらを適宜選択して単独あるいは2種以上混合して使用でき、その使用量はインキ全量に対し30～70重量%が好ましい。

【0009】着色材としては従来ボールペン用油性インキ組成物に用いられている染料、顔料とも特に限定なく使用可能であるが、その具体例を挙げると染料としては、バリファーストイエロー#1109、オレンジ#2210、レッド#1320、ブルー#1605、バイオレット#1701(以上、オリエント化学工業(株)製、油性染料)、スピロンブラック GMHスペシャ

ル、スピロンイエローC-2GH、スピロンレッドC-GH、スピロンレッドC-BH、スピロンブルー-BPNH、スピロンブルーC-RH、スピロンバイオレットC-RH、S. P. T. オレンジ6（以上、保土谷化学工業（株）製、油性染料）、バリファーストイエロー#3104（C. I. 13900A）、バリファーストイエロー#3105（C. I. 18690）、ローダミンBベース（C. I. 45170B）、ソルダンレッド3R（C. I. 21260）、メチルバイオレット2Bベース（C. I. 42535B）、ピクトリアブルーF4R（C. I. 42563B）、オリエント スピリットブラックAB（C. I. 50415）、ニグロシンベースLK（C. I. 50415）、バリファーストブラック#3804（C. I. 12195）などが例示できる。

【0010】顔料としてはPRINTEX 150T、同140、同95、同85、同75、同45、同P、同XE2（以上、デグサ、ジャパン（株）製）、#2400B、#2200B、#1000、#900、#MCF88、MA600、MA100、MA7、MA11、#50、#45、#40、#32、#30、CF9、#200B、#4000B（以上、三菱化成工業（株）製）、RAVEN7000、同5000、同3500、同2000、同1500、同1200、同1060、同1035、同1000、同850、同780、同500、同430、同420、同410、同22、同14、同H20、同Conductex975、同900、同SC、同825 Oil Beads（以上、コロンビアカーボン日本（株）製）等のカーボンブラック、P25（日本アエロジル（株）製）等の酸化チタン、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、群青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロム等の無機顔料、ハンザイエロー10G、同5G、同3G、同4、同GR、同A、ベンジンイエロー、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ、キノリンイエロー、スターン1、パーマネントオレンジ、インダスレンプリリアントオレンジG、N、パーマネントブラウンFG、バラブラウン、パーマネントレッド4R、ファイヤーレッド、プリリアントカーミン6B、ボルドー5B、チオインジゴレッド、ファーストバイオレットB、ジオキササンバイオレット、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、インジゴ、アシッドグリーンレーキ、フタロシアニングリーン等の有機顔料、BS-605、同607（以上、東洋アルミ（株）製）、ブロンズパウダーP-555、同P-777（以上、中島金属箔工業（株）製）等の金属粉顔料が挙げられる。また、この他に硫化亜鉛、珪酸亜鉛、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、タングステン酸カルシウム、などの蛍光顔料、更に、NKV-S-1、NKV-S-2、NKV-S-3、NKV-S-4、NKV-S-5、NKV-S-7、NKW-2101、NKW-2102、NKW-2103、NKW-2104、N

KW-2105、NKW-2106、NKW-2107、NKW-2108（以上、日本蛍光化学（株）製）等の有機蛍光顔料が挙げられる。前記した着色材は、単独或いは、2種以上混合して使用でき、その使用量は色調等によっても異なるが、ボールペン用油性インキ組成物全量に対して5～45重量%が好ましい。また、これら染料、顔料、分散顔料は混合して使用することもできる。

【0011】樹脂としては従来油脂ボールペンインキ組成物に使用されているものであれば特に限定なく使用でき、例えば、ケトン樹脂、キシレン樹脂、ポリエチレンオキサイド、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂、クマロン-インデン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリル酸ポリメタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0012】本発明の骨子である粘性調節剤はインキ中でネットワークを形成する構造粘性を示すものが良く、水添ヒマシ油、脂肪酸アמידワックスが挙げられる。これらの粘性調節剤は単独で用いても組み合わせて使用することもできる。またこれに併用して無機系粘性調節剤を組み合わせて使用することもできる。水添ヒマシ油系粘性調節剤市販品例としては、例えば、楠本化成（株）製ディスバロン#305、伊藤製油（株）製T-20S、T-20SFが挙げられる。脂肪酸アמידワックス系粘性調節剤としては、例えば、楠本化成（株）製ディスバロン#6500、伊藤製油（株）製T-25、T-75F、T-350F等が挙げられる。これら粘性調節剤の添加量は25℃における回転粘度計による粘度測定において剪断速度が2～12cm/min.の時の粘度を n_1 、剪断速度が20～120cm/min.の時の粘度を n_2 としたときその粘度比 (n_1/n_2) の値が $2 \leq (n_1/n_2) \leq 7$ になるような量で添加される。その添加量はインキの溶剤の種類や樹脂、界面活性剤の種類によって影響されるので一義的ではないが、純分で通常0.2～2重量%の添加で、その目的は達成される。尚、良好な書き味の筆記具とするためには、 n_2 の値が200～12000cpsの範囲内になるように調節することがより好ましい。

【0013】尚、これら網目構造粘性を示す粘性調節剤の使用方法であるが、あらかじめボールペン用油性インキ用溶剤中に10～20%濃度で添加し、サンドミル、ボールミル、3本ロール等で充分分散後更に100℃以下の適正温度にて熟成させて作ったものをすでに溶解分散が完全に行われたボールペン用油性インキ組成物に100℃以下の適正温度にて添加し、高速ディスペー等で分散する使い方が良い。

【0014】本発明のボールペン用油性インキ組成物には必要に応じて上記成分以外に、各種添加剤、界面活性剤が使用できる。例示すれば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、防錆剤の他、初筆カスレ防止、筆記性、運筆性改良

などに用いられる各種界面活性剤、例えば、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、脂肪酸硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、デカグリセリン脂肪酸エステル、ヘキサグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、などの非イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0015】

【作用】本発明のボールペン用油性インキ組成物により、筆跡が濃く鮮明で且つ書き味の良いボールペン用油性インキ組成物が得られる理由は次のように考えられる。本発明のボールペン用油性インキ組成物は、筆記時にはボールペンチップにおけるボールの回転によって低粘度のインキとなるので十分なインキの吐出が得られるし、非筆記時には高粘度となるため、ボールペンチップとボールとの隙間を広く設定してもインキ漏れを極力抑制する。このため、ボールペンチップとボールとの隙間の大きいチップの使用も可能となる。よって、インキ吐出性が良好で、濃い筆跡のボールペンとすることができ、本発明ではこのような粘性特性を有するボールペン*

ボールペン用油性インキ及び粘性調節剤の調整

フェニルセロソルブ	59.2部
ベンジルアルコール	11.8部
ニグロシンEX（オリエント化学工業（株）製、染料）	11.5部
ザルコシンOH（日光ケミカル（株）製、界面活性剤）	3.8部
ポリメタクリル酸ブチル（分子量54000）	13.7部

上記各成分を混合し120～130℃に加熱し、5時間攪拌した後、濾過することにより黒色インキAを得た。

【0018】黒色インキAの粘度及び粘度比（ n_1/n_2 ）

剪断速度11.94 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 9$ ※

粘性調整剤Iの調整

フェニルセロソルブ	66.7部
ベンジルアルコール	13.3部
T-20SF（伊藤製油（株）製、水添ヒマシ油化合物）	20.0部

上記各成分を3本ロールで練った後、45℃に3日放置

し粘性調整剤Iを得た。

★

粘性調整剤IIの調整

フェニルセロソルブ	66.7部
ベンジルアルコール	13.3部
ディスバロン#6500	20.0部

上記各成分を3本ロールで練った後、80℃に3日放置

し粘性調整剤IIを得た。

☆

黒色インキA

9.6部

粘性調整剤I

0.4部

上記配合成分を45℃2時間攪拌して下記粘性特性を有する黒色インキを得た。

*用油性インキを、水添ヒマシ油及び/または脂肪酸アミドワックスを添加することで実現している。水添ヒマシ油及び/または脂肪酸アミドワックスは、インキ組成物中で樹脂や着色材もその網目の間に包み込んだ形でネットワーク構造の構造粘性を形成するものである。この構造粘性は筆記具の非筆記状態、すなわち、剪断速度0 cm/min.の時には、適度な降伏値をインキに与えるので、インキ漏れの極力抑制されるボールペンを得ることができる。更に、この構造粘性は筆記時のボールペンチップにおけるボールの回転による剪断力によって一時的に容易に壊れる。通常手書き筆記する速度は100～500 cm/min.であるため、筆記時にはインキはボールの回転にともなう剪断力によって充分低粘度化するため、ボールの回転のスムーズな書き味が良く、円滑なインキの吐出が行われ、鮮明で濃い筆跡のボールペンを得ることができる。また、筆記しないときは再び構造粘性が形成されるため高粘度の状態となり、インキ漏れは抑制される。

【0016】以下、本発明を実施例によって詳細に説明するが、単に「部」とあるのは、重量部を示す。またインキ粘度は（株）トキメック製ELD型回転式粘度計ST型ローターを使用し、温度25℃にて測定した。

【0017】

※46 cps

剪断速度119.4 cm/min.の時の粘度 $n_2 =$

865 cps

粘度比（ n_1/n_2 ）=1.09.

【0019】

☆【0021】実施例1

剪断速度11.94 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 2$ 640 cps	* 1188 cps 粘度比(n_1/n_2) = 2.22 【0022】実施例2	
剪断速度119.4 cm/min.の時の粘度 $n_2 =$ * 黒色インキA 粘性調節剤I		9.4部 0.6部
上記配合成分を45℃2時間攪拌して下記粘性特性を有する黒色インキを得た。	※ 剪断速度23.88 cm/min.の時の粘度 $n_2 = 3$ 905 cps 粘度比(n_1/n_2) = 6.9 【0023】実施例3	
剪断速度2.388 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 2$ 6950 cps	※	
黒色インキA 粘性調節剤II		9.6部 0.4部
上記配合成分を80℃2時間攪拌して下記粘性特性を有する黒色インキを得た。	★ 剪断速度119.4 cm/min.の時の粘度 $n_2 = 1$ 566 cps 粘度比(n_1/n_2) = 2.35 【0024】実施例4	
剪断速度11.94 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 3$ 674 cps	★	9.4部 0.6部
黒色インキA 粘性調節剤II		
上記配合成分を80℃2時間攪拌して下記粘性特性を有する黒色インキを得た。	☆ 粘度比(n_1/n_2) = 5.82 【0025】比較例1	
剪断速度2.388 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 3$ 1680 cps	20 実施例1~4用に調整した黒色インキAに粘性調節剤を全く加えず比較例1とした。	
剪断速度23.88 cm/min.の時の粘度 $n_2 = 5$ 445 cps	☆	
黒色インキA 粘性調節剤I		9.8部 0.2部
上記配合成分を45℃2時間攪拌して下記粘性特性を有する黒色インキを得た。	◆ 剪断速度119.4 cm/min.の時の粘度 $n_2 = 9$ 42 cps 粘度比(n_1/n_2) = 1.38 【0027】比較例3	
剪断速度11.94 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 1$ 298 cps	◆	8.9部 1.1部
黒色インキA 粘性調節剤II		
上記配合成分を80℃2時間攪拌して下記粘性特性を有する黒色インキを得た。	* 剪断速度23.88 cm/min.の時の粘度 $n_2 = 1$ 0692 cps 粘度比(n_1/n_2) = 7.20 【0028】比較例4	
剪断速度2.388 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 7$ 7000 cps	*	
黒色インキA 微粒子シリカ(日本アエロジル(株)製、アエロジル#200) 微粒子酸化アルミニウム(日本アエロジル(株)製、アルミニウムオキサイドC)		9.8部 0.16部 0.04部
上記配合成分を3本ロールで混練りし下記粘性特性を有する黒色インキを得た。	40 3グラム充填し、筆記性能、経時性能についての試験を行った。 【0030】筆記性能 ①筆記濃度 下記筆記条件で筆記試験を行い市販ボールペンK105(べんてる(株)製)の濃度と目視により比較した。 筆記速度 7 cm/sec. 筆記荷重 0.98 N 筆記角度 70° 判定基準: ◎市販品の約2倍濃い ○市販品より濃い	
剪断速度2.388 cm/min.の時の粘度 $n_1 = 4$ 290 cps		
剪断速度23.88 cm/min.の時の粘度 $n_2 = 2$ 090 cps		
粘度比(n_1/n_2) = 2.05 【0029】 【発明の効果】実施例1~4及び比較例1~4のボールペン用油性インキ組成物を市販のボールペンK105(べんてる(株)製)のインキを除いた筆記具に、0.	50	

△市販品同等

×市販品より劣る

【0031】②書き味

官能検査にて筆記抵抗感にて評価した。

判定基準：◎市販品より明らかに軽く、なめらか

○市販品よりなめらか

△市販品同等

×市販品より重い筆記感

【0032】③早書き性：筆記濃度試験での筆記速度を

14 cm/sec. とする以外は全く同じ条件で筆記

し、その筆跡を目視評価した。

* 判定基準：○問題なく筆記可能

×カスレ発生または筆記不可

【0033】インキ漏れ

キャップをしない状態で下向きに50℃、相対湿度30%の恒温槽に放置後、インキ漏れ、ボールペンチップへのインキ組成物の付着の有無を目視により観察した。

【0034】経時安定性

室内に横向き1ヵ月放置後上述の筆記試験を行い異常がないかを調べた。以上の結果を(表1)に示す。

【0035】

* 【表1】

	筆 記 性 能			インキ 漏れ 50℃3日	経時筆記 性能、室 温、1月
	筆記濃度	書き味	早書き性		
実施例1	◎	◎	○	なし	変化なし
実施例2	◎	◎	○	なし	変化なし
実施例3	◎	◎	○	なし	変化なし
実施例4	○	○	○	なし	変化なし
比較例1	◎	◎	○	あり	変化なし
比較例2	◎	◎	○	少しあり	変化なし
比較例3	△	×	×	なし	変化なし
比較例4	◎	△	×	なし	筆記不能

【0036】以上のように、本発明におけるボールペン用油性インキ組成物は、筆跡濃度が濃く且つ書き味もよく、インキ漏れや筆跡のカスレを極力抑制し、経時的に

も安定な、良好なボールペン用油性インキ組成物を提供できるものである。